

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 116 711 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
18.07.2001 Patentblatt 2001/29

(21) Anmeldenummer: 00115071.3

(22) Anmeldetag: 27.07.2000

(51) Int Cl.7: **C07C 211/51**, A61K 7/13,
C07D 215/38, C07D 307/52,
C07D 295/12, C07D 241/04,
C07D 307/12, C07C 233/36,
C07C 239/20, C07C 215/14,
C07C 217/08, C07C 215/76

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

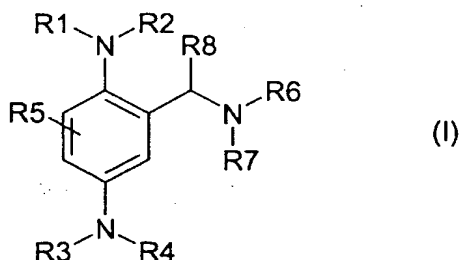
(30) Priorität: 18.12.1999 DE 19961272

(71) Anmelder: **Wella Aktiengesellschaft**
64274 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder:
• Chassot, Laurent, Dr.
1724 Praroman (CH)
• Baun, Hans-Jürgen, Dr.
3182 Überstorf (CH)

(54) **2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate und diese Verbindungen enthaltende Färbemittel**

(57) 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze,



sowie diese Verbindungen enthaltende Mittel zur oxidativen Färbung von Fasern.

EP 1 116 711 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Mittel zum Färben von Keratinfasern auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kuppler-substanz-Kombination; welche als Entwicklersubstanz 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate enthalten, sowie neue 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate.

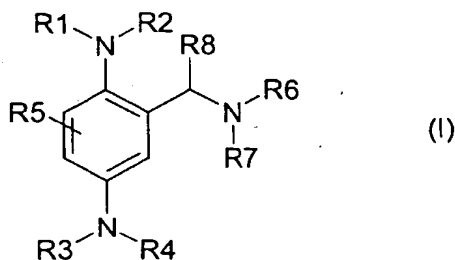
[0002] Auf dem Gebiet der Färbung von Keratinfasern, insbesondere der Haarfärbung, haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Als Entwicklersubstanzen werden hierbei insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, p-Aminophenol und 1,4-Diaminobenzol eingesetzt, während als Kupplersubstanzen beispielsweise Resorcin, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 3-Aminophenol und Derivate des m-Phenylendiamins zu nennen sind.

[0003] An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare verwendet werden, werden neben der Färbung in der gewünschten Intensität zahlreiche zusätzliche Anforderungen gestellt. So müssen die Farbstoffe in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die erzielten Haarfärbungen eine gute Lichtechtheit, Dauerwellechtheit, Säureechtheit und Reibechtheit aufweisen. Auf jeden Fall aber müssen solche Färbungen ohne Einwirkung von Licht, Reibung und chemischen Mitteln über einen Zeitraum von mindestens 4 bis 6 Wochen stabil bleiben. Außerdem ist es erforderlich, daß durch Kombination geeigneter Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

[0004] Mit den derzeit eingesetzten Färbemitteln, wie sie beispielsweise in der Monografie von K.H. Schrader "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2. Aufl. (1989), Seiten 784-799 beschrieben werden, ist es jedoch nicht möglich, die vorgenannten Anforderungen in allen Punkten zu erfüllen. Es besteht daher weiterhin ein Bedürfnis nach neuen Entwicklersubstanzen, welche die vorgenannten Anforderung in besonderem Masse erfüllen.

[0005] Hierzu wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bestimmte 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate gemäß der allgemeinen Formel (I) die an Entwicklersubstanzen gestellten Anforderungen in besonders hohem Maße erfüllen. So werden unter Verwendung dieser Entwicklersubstanzen mit den meisten bekannten Kupplersubstanzen farbstärke Farbnuancen erhalten, die außerordentlich lichtecht und waschecht sind.

[0006] Gegenstand der vorliegende Erfindung sind daher 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate der allgemeinen Formel (I)

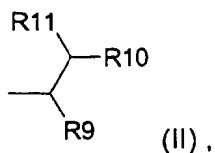


worin

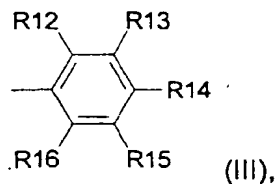
R1, R2, R3 und R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, eine C₂-C₄-Dihydroxyalkylgruppe oder eine C₁-C₄-Alkoxy-(C₁-C₂)-alkylgruppe darstellen oder R1 und R2 beziehungsweise R3 und R4 einen viergliedrigen bis achthgliedrigen aliphatischen Ring bilden, wobei mindestens 2 der Reste R1 bis R4 Wasserstoff darstellen;

R5 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C₁-C₄-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe oder einer C₁-C₄-Alkoxygruppe ist;

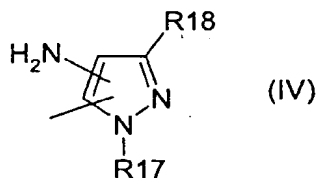
R6 und R7 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer C₁-C₂-Alkoxygruppe, einer C₁-C₆-Alkylgruppe, einer ungesättigten C₁-C₆-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer C₃-C₄-Dihydroxyalkylgruppe, einer C₁-C₄-Aminoalkylgruppe, einer C₁-C₄-Dimethylaminoalkylgruppe, einer C₁-C₄-Acetylaminoalkylgruppe, einer C₁-C₄-Methoxyalkylgruppe, einer C₁-C₄-Ethoxyalkylgruppe, einer C₁-C₄-Cyanalkylgruppe, einer C₁-C₄-Carboxylalkylgruppe, einer C₁-C₄-Aminocarbonylalkylgruppe, einer Pyridylmethylgruppe, einer Furfurylgruppe, einer hydrierten Furfurylgruppe, einer substituierten Pyridylgruppe, einem Rest der Formel (II)



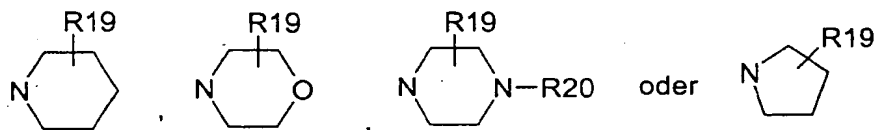
einem Rest der Formel (III)



einem Rest der Formel (IV)



sind oder R6 und R7 einen Ring der Formel

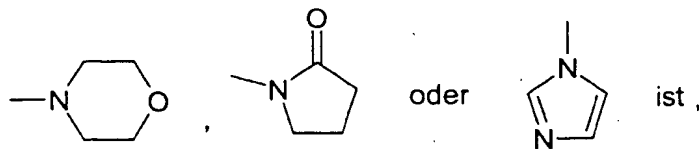


bilden, wobei mindestens einer der Reste R6, R7 kein Wasserstoff ist;

R8 gleich Wasserstoff, oder einer C₁-C₆ Alkylgruppe Gruppe ist;

R9 gleich Wasserstoff, einer Carboxygruppe, oder einer Aminocarbonylgruppe ist;

R10, R11 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe, einer Methylthiomethylgruppe, einem mit einer Phenylgruppe oder Hydroxygruppe substituierten Phenylrest oder einem Rest der Formel



R12, R13, R14, R15, R16 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkoxygruppe, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Hydroxyalkylaminogruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Di(hydroxyalkyl)aminogruppe, eine (Dihydroxyalkyl)ami-

nogruppe, eine (Hydroxyalkyl)alkylaminogruppe, eine Trifluormethan-gruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH₃-Gruppe, eine -C(O)CF₃-Gruppe, eine -Si(CH₃)₃-Gruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, eine C₃-C₄ Dihydroxyalkylgruppe bedeuten, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R12 bis R16 eine -O-CH₂-O-Brücke bilden; R17 gleich einer C₁-C₄-Alkylgruppe oder einer C₁-C₄ -Hydroxyalkylgruppe ist;

R18 gleich Wasserstoff oder einer C₁-C₆ Alkylgruppe Gruppe ist;

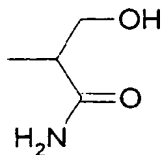
R19 gleich einer oder mehreren Wasserstoff, oder Hydroxy-, Carboxy-, Aminocarbonyl-, oder Hydroxymethylgruppe ist;

R20 gleich Wasserstoff, oder einer C₁-C₆ Alkylgruppe Gruppe ist; oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze enthalten.

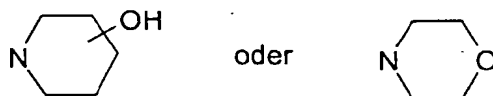
[0007] Als Verbindungen der Formel (I) können beispielweise die folgenden Verbindungen genannt werden:

2-(2,3-Dihydroxypropyl)aminomethyl-1,4-diamino-benzol; 2-Ethylaminomethyl-1,4-diamino-benzol; 2-(Isopropylaminomethyl)-1,4-diaminobenzol; 2-Propylaminomethyl-1,4-diamino-benzol; 2-Pyrrolidin-1-ylmethyl-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Methoxy-ethylamino)-methyl]-1,4-diaminobenzol; 2-Morpholin-4-ylmethyl-1,4-diamino-benzol; 2-(2,5-Diaminobenzylamino)-butan-1-ol; 2-[(Furan-2-ylmethyl)-amino]-methyl-1,4-diamino-benzol; N-(2,5-Diamino-benzyl)-O, N-dimethyl-hydroxylamin; 2-(4-Methyl-piperazin-1-ylmethyl)-1,4-diamino-benzol; 1-(2,5-Diaminobenzyl)-piperidin-4-ol; N-[2-(2,5-Diamino-benzylamino)-ethyl]-acetamid; 2-[(2-Morpholin-4-yl-ethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-Allylaminomethyl-1,4-diamino-benzol; 2-(2,5-Diamino-benzylamino)propan-1-ol; 2-[(3-Imidazol-1-yl-propylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(Tetrahydro-furan-2-ylmethyl)-amino]-methyl-1,4-diamino-benzol; 4-(2,5-Diaminobenzylamino)-anilin; 3-(2,5-Diamino-benzylamino)-phenol; 5-(2,5-Diamino-benzylamino)-2-methyl-phenol; 2-[(2-Dimethylaminoethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 4-(2,5-Diamino-benzylamino)-butan-1-ol; 2-[(3-Ethoxy-propylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Methoxy-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(4-Chlorphenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(Cyclopropylmethyl-amino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-(2,5-Diamino-benzylamino)-4-nitro-phenol; 2-[(4-Chlor-benzylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2,5-Diaminobenzyl)-methyl-amino]-ethanol; 2-[(2,5-Diamino-benzyl)-ethyl-amino]ethanol; 2-[(Pyridin-4-ylmethyl)-amino]-methyl-1,4-diamino-benzol; 1-[3-(2,5-Diamino-benzylamino)-propyl]-pyrrolidin-2-on; 2-(4-Amino-2-methyl-phenyl)aminomethyl-1,4-diamino-benzol; 2-(4-Amino-3-methylphenyl)aminomethyl-1,4-diamino-benzol; 2-[5-Amino-2-(2,5-diaminobenzylamino)-phenyl]-ethanol; 2-(3-Amino-phenyl)aminomethyl-1,4-diamino-benzol; 4-[2-(2,5-Diamino-benzylamino)-ethyl]-benzolsulfonamid; 2-[4-Amino-2-(2,5-diamino-benzylamino)-phenoxy]-ethanol; 2-[(2,5-Diamino-benzyl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol; 1-(2,5-Diaminobenzyl)-pyrrolidin-2-yl-methanol; 1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidin-3-ol; 1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidin-2-carbonsäureamid; 1-(2,5-Diaminobenzyl)-piperidin-3-ol; 2-(2,5-Diamino-benzylamino)-propan-1,3-diol; 2-(2,5-Diamino-benzylamino)-3-hydroxy-propionamid; 2-(2,5-Diaminobenzylamino)-bernsteinsäure; 2-Cyclopropylaminomethyl-1,4-diamino-benzol; 2-(2,5-Diamino-benzylamino)-ethanol; (2,5-Diamino-benzylamino)-essigsäure; 4-(2,5-Diamino-benzylamino)-phenol; 2-(Benzo[1,3]dioxol-5-ylaminomethyl)-1,4-diamino-benzol; [(2,5-Diamino-benzyl)-methyl-amino]acetonitril; 2-Pentylaminomethyl-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Dimethylamino-propylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-(5-Nitro-pyridin-2-ylamino)-ethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Aminoethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 3-[2-(2,5-Diamino-benzylamino)-1-hydroxy-ethyl]-phenol; 2-[(4-Methyl-pyridin-2-ylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-(2,5-Diamino-benzyl)-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-6,7-diol; 2-(2,5-Diamino-benzylamino)-4-methylsulfanylbuttersäure; 1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidin-2-carbonsäure; 2-Phenylaminomethyl-1,4-diamino-benzol; 2-(4-Dimethylaminophenylaminomethyl)-1,4-diamino-benzol; 1-[3-(2,5-Diaminobenzylamino)phenyl]-ethanol; 1-[4-(2,5-Diamino-benzylamino)-phenyl]-ethanol; 1-[2-(2,5-Diamino-benzylamino)-phenyl]-ethanol; 2-[(3,4-Dimethoxyphenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Fluor-2-methoxyphenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 4-Chlor-2-(2,5-diaminobenzylamino)-phenol; 2-[(4-Trifluoromethyl-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-(p-Tolylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N⁴-Dihydroxypropyl-2-(di(hydroxyethyl)amino)-methyl-1,4-diamino-benzol; N⁴-Dihydroxypropyl-2-(hydroxyethylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N⁴-Dihydroxypropyl-2-(methylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N⁴-Hydroxyethyl-2-(di(hydroxyethyl)amino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N⁴-Hydroxyethyl-2-(hydroxyethylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N⁴-Hydroxyethyl-2-(methylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N⁴,N⁴-Bis(hydroxyethyl)-2-(di(hydroxyethyl)amino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N⁴,N⁴-Bis(hydroxyethyl)-2-(hydroxyethylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N⁴,N⁴-Bis(hydroxyethyl)-2-(methylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N¹-Dihydroxypropyl-2-(di(hydroxyethyl)amino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N¹-Dihydroxypropyl-2-(hydroxyethylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N¹-Dihydroxyethyl-2-(di(hydroxyethyl)amino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N¹-Hydroxyethyl-2-(hydroxyethylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N¹-Hydroxyethyl-2-(methylamino-methyl)-1,4-diaminobenzol; N¹,N¹-Bis(hydroxyethyl)-2-(di(hydroxyethyl)amino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N¹,N¹-Bis(hydroxyethyl)-2-(hydroxyethylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N¹,N¹-Bis(hydroxyethyl)-2-(methylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Amino-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Hydroxy-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Dimethylamino-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Methylphenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Trifluoromethylphenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Dimethylaminophenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Methyl-phenyl-

amino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Trifluoromethyl-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Brom-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Cyano-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Fluoro-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Methoxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Nitro-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Brom-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Cyano-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Fluor-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Methoxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Nitro-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Brom-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Cyano-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Fluor-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Methoxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Nitro-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-(1,3-Dihydroxypropyl)aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Di(hydroxyethyl)aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Hydroxyethylaminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Pyrrolidin-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-(1,3-Dihydroxypropyl)aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Di(hydroxyethyl)aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Hydroxyethylaminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Pyrrolidin-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-(1,3-Dihydroxypropyl)aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Di(hydroxyethyl)aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Hydroxyethylaminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Pyrrolidin-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-2-chlorophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-2-hydroxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-2-methoxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-3-(2-hydroxyethoxy)-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-3-chlorophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-3-hydroxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-3-methoxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3,4-Diamino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2,4-Diamino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N⁴-Dihydroxypropyl-2-((4-amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N⁴-Dihydroxypropyl-2-(phenylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N⁴-Dihydroxypropyl-2-((4-di(hydroxyethyl)aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N⁴-Dihydroxypropyl-2-((4-hydroxyethylamino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N⁴-Hydroxyethyl-2-(phenylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N⁴-Hydroxyethyl-2-((4-di(hydroxyethyl)amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N⁴-Hydroxyethyl-2-((4-hydroxyethylamino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N⁴,N⁴-Bis(hydroxyethyl)-2-(4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N⁴,N⁴-Bis(hydroxyethyl)-2-phenylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N⁴,N⁴-Bis(hydroxyethyl)-2-(4-di(hydroxyethyl)amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N⁴,N⁴-Bis(hydroxyethyl)-2-(4-hydroxyethylamino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N¹-Dihydroxypropyl-2-((4-amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N¹-Dihydroxypropyl-2-(phenylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N¹-Dihydroxypropyl-2-((4-di(hydroxyethyl)aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N¹-Dihydroxypropyl-2-((4-hydroxyethylamino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N¹-Hydroxyethyl-2-((4-amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N¹-Hydroxyethyl-2-(phenylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N¹-Hydroxyethyl-2-((4-di(hydroxyethyl)amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N¹-Hydroxyethyl-2-((4-hydroxyethylamino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N¹,N¹-Bis(hydroxyethyl)-2-(4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N¹,N¹-Bis(hydroxyethyl)-2-phenylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N¹,N¹-Bis(hydroxyethyl)-2-(4-di(hydroxyethyl)amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N¹,N¹-Bis(hydroxyethyl)-2-(4-hydroxyethylamino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-[5-Amino-4-(2,5-diamino-phenylamino)-pyrazol-1-yl]-ethanol; N2-(5-Amino-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)-1,2,4-triamino-benzol; N2-(5-Amino-1-isopropyl-1H-pyrazol-4-yl)-1,2,4-triamino-benzol und N2-(5-Amino-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)-1,2,4-triamino-benzol. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen (i) eine oder mehrere der Restgruppen R5 und R8 gleich Wasserstoff sind und/oder (ii) R1, R2, R3 und R4 gleichzeitig Wasserstoff bedeuten und/oder (iii) R6 gleich einer Methylgruppe oder einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe und R7 gleich einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe ist und/oder (iv) R6 gleich Wasserstoff und R7 gleich einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einem substituierten Pyridylrest, einem substituierten Phenylrest, einem substituierten Pyrazolrest oder einem Rest der folgenden Formel



ist, und/oder (v) R6 und R7 einen aliphatischen Ring der Formel



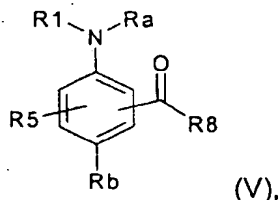
bilden.

[0008] Insbesondere sind die folgenden Verbindungen zu nennen: 2-(2,3-Dihydroxypropyl)aminomethyl-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-aminoethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-hydroxyethylamino)methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2,5-Diamino-benzyl)-methyl-amino]ethanol; 2-(2,5-Diamino-benzylamino)-propan-1-ol; 2-[(2,5-Diaminobenzyl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol; [1-(2,5-Diamino-benzyl)pyrrolidin-2-yl]-methanol; 1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidin-2-carbonsäureamid; 2-[(4-Methyl-pyridin-2-ylamino)-methyl]-1,4-diaminobenzol; 2-[(2-Amino-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Chlor-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Dimethylamino-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Fluorphenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Hydroxyethylaminophenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-N,N-Bis(hydroxyethyl)amino-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Pyrrolidinphenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Amino-phenylamino)methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Chlor-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Dimethylamino-phenylamino)-methyl]-1,4-diaminobenzol; 2-[(3-Fluor-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Hydroxyethylamino-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-N,N-Bis(hydroxyethyl)amino-phenylamino)-methyl]-1,4-diaminobenzol; 2-[(3-Pyrrolidin-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(4-Chlorphenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(4-Dimethylaminophenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(4-Fluor-phenylamino)methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(4-Hydroxyethylamino-phenylamino)methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(4-N,N-Bis(hydroxyethyl)aminophenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(4-Pyrrolidin-phenylamino)methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-(2-Hydroxy)-ethoxy-4-aminophenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Amino-4-aminophenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Chlor-4-aminophenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Hydroxy-4-amino-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Hydroxyethylamino-4-amino-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Methyl-4-aminophenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-(2-Hydroxy)-ethoxy-4-amino-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Amino-4-aminophenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Chlor-4-aminophenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Hydroxy-4-aminophenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Hydroxyethylamino-4-amino-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Methyl-4-aminophenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-(2-Hydroxy)-ethoxyphenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Hydroxy-phenylamino)methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-(2-Hydroxy)-ethoxy-phenylamino)methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Hydroxy-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(4-(2-Hydroxy)-ethoxy-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(4-Hydroxy-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-(Phenylamino)-methyl-1,4-diamino-benzol; 2-[5-Amino-4-(2,5-diaminophenylamino)-pyrazol-1-yl]-ethanol; N²-(5-Amino-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)-1,2,4-triamino-benzol; N²-(5-Amino-1-isopropyl-1H-pyrazol-4-yl)-1,2,4-triamino-benzol und N²-(5-Amino-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)-1,2,4-triamino-benzol.

[0009] Die Verbindungen der Formel (I) können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure oder Zitronensäure, eingesetzt werden.

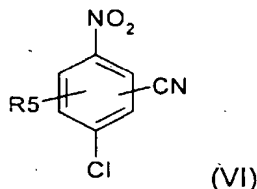
[0010] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Diaminobenzol-Derivate der Formel (I) kann unter Verwendung von bekannten Syntheseverfahren erfolgen. Die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:

Entweder a) durch eine reduktive Aminierung eines substituierten Benzols der Formel (V)



worin Ra für eine Schutzgruppe, wie sie zum Beispiel in dem Kapitel "Protective Groups" in Organic Synthesis, Kapitel 7, Wiley Interscience, 1991 beschrieben wird, steht; Rb die Bedeutung NR₁Ra oder NR₁R₂ hat, mit einem Amin der

Formel HNR6R7, wobei R1, R2, R5, R6, R7 und R8 die in Formel (I) genannte Bedeutung haben, und anschließende Abspaltung der Schutzgruppe; oder b) durch Substitution eines substituierten Benzols der Formel (VI)



mit einem Amin der Formel HNR1 R2, Reduktion der Nitrilgruppe, anschliessende Alkylierung der Aminogruppe mit einer Verbindung der Formel XR6 und/oder XR7, und abschliessende Reduktion der Nitrogruppe, wobei R1, R2, R5, R6 und R7 die in Formel (I) angegebene Bedeutung haben und X gleich einem Halogenatom ist.

[0011] Die erfindungsgemäßen 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate der Formel (I) sind in Wasser gut löslich und ermöglichen Färbungen mit hoher Farbintensität und ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibechtheit anbetrifft. Die 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate der Formel (I) weisen weiterhin eine ausgezeichnete Lagerstabilität, insbesondere als Bestandteil der nachfolgend beschriebenen Färbemittel, auf.

[0012] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern, wie zum Beispiel Haaren, Pelzen, Federn oder Wolle, insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welche als Entwicklersubstanz mindestens ein 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat der Formel (I) enthalten.

[0013] Das 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat der Formel (I) ist in dem erfindungsgemäßen Färbemittel in einer Menge von etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten, wobei eine Menge von etwa 0,01 bis 8,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

[0014] Als Kupplersubstanzen kommen vorzugsweise 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methylbenzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methylbenzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methylbenzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methylbenzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxybenzol, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diaminobenzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylaminobenzol, 2,4-Diaminophenoxyessigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxybenzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methylphenol, 5-Amino-4-fluor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methylphenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methylphenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethylphenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methylphenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methylphenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxybenzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxybenzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxybenzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methylbenzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxybenzol, 1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 3,4-Diaminobenzoessäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxyindol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion in Betracht.

[0015] Obwohl die vorteilhaften Eigenschaften der hier beschriebenen 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate der Formel (I) es nahelegen, diese als alleinige Entwicklersubstanz zu verwenden, ist es selbstverständlich auch möglich, die 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate der Formel (I) gemeinsam mit bekannten Entwicklersubstanzen, wie zum Beispiel 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, 4-Aminophenol und seinen Derivaten, beispielsweise 4-Amino-3-methylphenol, 4,5-Diaminopyrazol-Derivaten wie zum Beispiel 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol oder Tetraaminopyrimidinen, einzusetzen.

[0016] Die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel jeweils einzeln oder im Gemisch miteinander enthalten sein, wobei die Gesamtmenge an Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel (bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels) jeweils etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent, beträgt.

[0017] Die Gesamtmenge der in dem hier beschriebenen Färbemittel enthaltenen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination beträgt vorzugsweise etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, wobei eine Menge von etwa 0,02 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,2 bis 6,0 Gewichtsprozent besonders bevorzugt ist. Die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt; es ist jedoch nicht nachteilig, wenn die Entwicklersubstanzen diesbezüglich in einem gewissen Überschuß oder Unterschluß vorhanden sind.

[0018] Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich andere Farbkomponenten, beispielsweise 6-Amino-2-methylphenol und 2-Amino-5-methylphenol, sowie ferner übliche direktziehende Farbstoffe, zum Beispiel Triphenylmethanfarbstoffe wie 4-[(4'-aminophenyl)-(4'imino-2",5"-cyclohexadien-1"-yliden)-methyl]-2-methylaminobenzol-monohydrochlorid (C.I. 42 510) und 4-[(4'amino-3'-methyl-phenyl)-(4"-imino-3"-methyl-2",5"cyclohexadien-1"-yliden)-methyl]-2-methyl-aminobenzol monohydrochlorid (C.I. 42 520), aromatische Nitrofarbstoffe wie 4-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrotoluol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-5-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol, 2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol, 4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl-2-nitroanilin, 5-Chlor-2-hydroxy-4-nitroanilin, 2-Amino-4-chlor-6-nitrophenol und 1-[(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, Azofarbstoffe wie 6-[(4'-Aminophenyl)azo]-5-hydroxy-naphthalin-1-sulfonsäure-Natriumsalz (C.I. 14 805) und Dispersionsfarbstoffe wie beispielsweise 1,4-Diaminoanthrachinon und 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon, enthalten. Die Färbemittel können diese Farbkomponenten in einer Menge von etwa 0,1 bis 4,0 Gewichtsprozent enthalten.

[0019] Selbstverständlich können die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen sowie die anderen Farbkomponenten, sofern es Basen sind, auch in Form der physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, beziehungsweise - sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenolate, eingesetzt werden.

[0020] Darüber hinaus können in den Färbemitteln, falls diese zur Färbung von Haaren verwendet werden sollen, noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein. Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wäßrige oder wäßrigalkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

[0021] Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide und oxethylierte Fettsäureester ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

[0022] Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weist es einen pH-Wert von 6,8 bis 11,5 auf, wobei die basische Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt. Es können aber auch organische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin und Triethanolamin, oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung finden. Für eine pH-Einstellung im sauren Bereich kommen anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

[0023] Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbbehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf.

[0024] Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 3-bis 12prozentigen, vorzugsweise 6prozentigen, wässrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht. Wird eine 6prozentige Wasserstoffperoxid-Lösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5:1 bis 1:2, vorzugeweise jedoch 1:1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung

des Haares beabsichtigt ist, verwendet. Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

[0025] Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel mit einem Gehalt an 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivaten der Formel (I) als Entwicklersubstanz ermöglichen Haarfärbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibechtheit anbetrifft. Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bieten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen, welche sich von blonden über braune, purpure, violette bis hin zu blauen und schwarzen Farbtönen erstreckt. Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre besondere Farbintensität aus. Die sehr guten färberischen Eigenschaften der Haarfärbemittel gemäß der vorliegenden Anmeldung zeigen sich weiterhin darin, daß diese Mittel eine Anfärbung von ergrauten, chemisch nicht vorgeschädigten Haaren problemlos und mit guter Deckkraft ermöglichen.

[0026] Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

Beispiele

[0027] **Beispiele 1:** Synthese von 2,5-Diamino-1-aminomethyl-benzol-Derivaten der Formel (I) (Allgemeine Synthesvorschrift)

A.Synthese von 2,5-Bis-tert.-butyloxycarbonylamino-brombenzol

[0028] 15,65g (0,07 mol) Brom-p-phenylendiamin-Hydrochlorid und 32,7 g (0,15 mol) Di-tert.-butyl-dicarbonat werden in einer Mischung von 250 ml 2N Natriumhydroxide und 250 ml Trifluortoluol gelöst und auf 45 °C erwärmt. Die Reaktionsmischung wird 3 Tage gerührt. Schrittweise werden noch insgesamt 30 g (0,14 mol) Di-tert.-butyl-dicarbonat zugegeben. Anschließend wird die organische Schicht abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit 100ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden eingedampft und der Rückstand in 200 ml Hexan aufgenommen. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 50 ml Hexan nachgewaschen. Es werden 18,6 g (82 % der Theorie) 2,5-Bis-tert.-butyloxycarbonylamino-brombenzol mit einem Schmelzpunkt von 130 °C erhalten.

B.Synthese von N-(4-tert-Butyloxycarbonylamino-2-formyl-phenyl)carbaminsäure-tert.butylester

[0029] 3,3 g (0,01 mol) 2,5-Bis-tert.-butyloxycarbonylamino-brombenzol aus Stufe A werden unter Argon in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Schrittweise werden 17 ml einer 1,6 molaren etherischen Methyllithiumlösung (0,03 mol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf -20 °C gekühlt, 7 ml einer 1,5 molaren tert.-Butyllithiumlösung (0,01 mol) werden noch schrittweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung noch 30 Minuten bei der angegebenen Temperatur gerührt. Anschliessend werden 1,2 g Dimethylformamid (0,02 mol) zugegeben und die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei -20 °C gerührt. Nach langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit Wasser hydrolysiert und dann auf Ether gegossen, die wässrige Phase mit Ether extrahiert und sodann die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt.

C.Synthese von 2,5-Diamino-1-aminomethylbenzolen

[0030] 0,033 g (0,0001 mol) N-(4-tert-Butyloxycarbonylamino-2-formyl-phenyl)carbaminsäure-tert.butylester aus Stufe B und 0,00015 mol des entsprechenden Amins werden in 1,2-Dichlorethan gelöst. Anschliessend werden 0,1 ml einer Essigsäurelösung (1 M in 1,2-Dichlorethan) und 0,06 g NaBH(OAc)₃ (0,0003 mol) zugegeben und die Reaktionsmischung wird 5 bis 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

[0031] Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt.

Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 1,5 ml einer 2,9 molaren ethanolische Salzsäurelösung zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

[0032]

a1.2-Ethylaminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Ethylamin
 Ausbeute: 0,025 g (91 % der Theorie)
 Masspektrum: MH⁺166 (100)

b1.2-(Isopropylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Isopropylamin
 Ausbeute: 0,017 g (59 % der Theorie)
 Masspektrum: MH⁺180 (100)

c1.2-Propylaminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Propylamin
 Ausbeute: 0,025 g (87 % der Theorie)
 Masspektrum: MH⁺180 (100)

d1. 2-Pyrrolidin-1-ylmethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Pyrrolidin
 Ausbeute: 0,025 g (83 % der Theorie)
 Masspektrum: MH⁺192 (100)

e1.2-[(2-Methoxy-ethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Methoxy-ethylamin
 Ausbeute: 0,025 g (82 % der Theorie)
 Masspektrum: MH⁺ 196 (100)

f1. 2-Morpholin-4-ylmethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Morpholin
 Ausbeute: 0,025 g (79 % der Theorie)
 Masspektrum: MH⁺ 208 (100)

g1. 2-(2,5-Diamino-benzylamino)-butan-1-ol-Hydrochlorid Verwendetes Amin: 2-Amino-1-butanol

Ausbeute: 0,025 g (78 % der Theorie)
 Masspektrum: MH⁺ 210 (100)

h1. 2-[[[Furan-2-ylmethyl)-amino]-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Furfurylamin
 Ausbeute: 0,025 g (76 % der Theorie)
 Masspektrum: MH⁺ 218 (100)

i1.N-(2,5-Diamino-benzyl)-O,N-dimethyl-hydroxylamine-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: O,N-dimethyl-hydroxylamin
 Ausbeute: 0,025 g (86 % der Theorie)
 Masspektrum: MH⁺ 182 (100)

j1. 2-(4-Methyl-piperazin-1-ylmethyl)-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

EP 1 116 711 A2

Verwendetes Amin: 4-Methyl-piperazin
Ausbeute: 0,025 g (68 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 221 (100)

5 k1. 1-(2,5-Diamino-benzyl)-piperidin-4-ol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Hydroxy-piperidin
Ausbeute: 0,025 g (76 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 222 (100)

10 l1. N-[2-(2,5-Diamino-benzylamino)-ethyl]-acetamid-Hydrochlorid N-Acetyl-ethylendiamin

Verwendetes Amin: Ethylamin
Ausbeute: 0,025 g (75 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 223 (100)

15 m1. 2-[(2-Morpholin-4-yl-ethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-(2-ethylamino)-morpholin
Ausbeute: 0,025 g (63 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 251 (100)

20 n1. 2-Allylaminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Allylamin
Ausbeute: 0,025 g (87 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 178 (100)

25 o1. 2-(2,5-Diamino-benzylamino)-propan-1-ol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Amino-propanol
Ausbeute: 0,025 g (82 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 196 (100)

30 p1. 2-[(3-Imidazol-1-yl-propylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 1-(3-aminopropyl)-imidazol
Ausbeute: 0,025 g (64 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 246 (100)

35 q1. 2-[[[Tetrahydro-furan-2-ylmethyl]-amino]-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Tetrahydrofurfurylamin
Ausbeute: 0,025 g (76 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 222 (100)

40 r1. 4-(2,5-Diamino-benzylamino)-anilin-Hydrochloride

Verwendetes Amin: 4-tert.-Butyloxycarbonylamino-anilin
Ausbeute: 0,025 g (67 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 229 (100)

45 s1. 3-(2,5-Diamino-benzylamino)-phenol-Hydrochloride

Verwendetes Amin: 3-Aminophenol
Ausbeute: 0,025 g (74 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 230 (100)

t1. 5-(2,5-Diamino-benzylamino)-2-methyl-phenol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3-Amino-6-methyl-phenol
Ausbeute: 0,025 g (71 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 244 (100)

u1. 2-[(2-Dimethylamino-ethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Dimethylamino-ethylamin
Ausbeute: 0,016 g (45 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 209 (100)

v1. 4-(2,5-Diamino-benzylamino)-butan-1-ol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Amino-butanol
Ausbeute: 0,022 g (69 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 210 (100)

w1. 2-[(3-Ethoxy-Propylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3-Ethoxy-propylamin
Ausbeute: 0,025 g (75 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 224 (100)

x1.2-[(3-Methoxy-Phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3-Methoxy-anilin
Ausbeute: 0,025 g (71 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 244 (100)

y1. 2-[(4-Chloro-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Chlor-anilin
Ausbeute: 0,025 g (70 % der Theorie)
Masspektrum: M⁺ 248 (100)

z1.2-[(Cyclopropylmethyl-amino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Aminomethyl-cyclopropan
Ausbeute: 0,017 g (56 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 192 (100)

a2.2-(2,5-Diamino-benzylamino)-4-nitro-phenol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Amino-4-nitro-phenol
Ausbeute: 0,025 g (65 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 275 (100)

b2.2-[(4-Chlor-benzylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Chlor-benzylamin
Ausbeute: 0,025 g (67 % der Theorie)
Masspektrum: M⁺ 262 (100)

c2.2-[(2,5-Diamino-benzyl)-methyl-amino]-ethanol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Methylamino-ethanol
Ausbeute: 0,025 g (82 % der Theorie)

Masspektrum: MH⁺ 196 (100)

d2.2-[(2,5-Diamino-benzyl)-ethyl-amino]-ethanol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Ethylamino-ethanol
Ausbeute: 0,025 g (78 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 210 (100)

e2.2-[[[(Pyridin-4-ylmethyl)-amino]-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Picolylamin
Ausbeute: 0,025 g (67 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 229 (100)

f2. 1-[3-(2,5-Diamino-benzylamino)-propyl]-pyrrolidin-2-on-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 1-(3-aminopropyl)-2-pyrrolidon
Ausbeute: 0,025 g (67 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 263 (100)

g2.2-(4-Amino-2-methyl-phenyl)aminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid und 2-(4-Amino-3-methyl-phenyl)aminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-tert.-Butyloxycarbonylamino-3-methyl-anilin und 4tert.-Butyloxycarbonylamino-2-methyl-anilin
Ausbeute: 0,021 g (27 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 243 (80)

h2.2-[5-Amino-2-(2,5-diamino-benzylamino)-phenyl]-ethanol-Hydrochloride und 2-[2-Amino-5-(2,5-diamino-benzylamino)-phenyl]ethanol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-tert.-Butyloxycarbonylamino-3-(2-hydroxyethyl)anilin und 4-tert.-Butyloxycarbonylamino-2-(2-hydroxyethyl)-anilin
Ausbeute: 0,025 g (30 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 273 (100)

i2. 2-(3-Amino-phenyl)aminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3-tert.-Butyloxycarbonylamino-anilin
Ausbeute: 0,025 g (67 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 229 (100)

j2. 4-[2-(2,5-Diamino-benzylamino)-ethyl]-benzenesulfonamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-(2-Aminoethyl)-benzensulfonamid
Ausbeute: 0,025 g (58 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 321 (100)

k2.2-[4-Amino-2-(2,5-diamino-benzylamino)-phenoxy]-ethanol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-tert.-Butyloxycarbonylamino-2-amino-(2-hydroxy)ethoxy-benzol
Ausbeute: 0,025 g (58 % der Theorie)
Masspektrum: MH⁺ 289 (100)

l2. 2-f(2,5-Diamino-benzyl)-(2-hydroxy-ethyl)-aminol-ethanol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Diethanolamin
Ausbeute: 0,025 g (75 % der Theorie)

EP 1 116 711 A2

Masspektrum: MH^+ 226 (100)

m2. [1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidin-2-yl]-methanol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Prolinol

Ausbeute: 0,025 g (76 % der Theorie)

Masspektrum: MH^+ 222 (100)

n2.1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidin-3-ol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3-Hydroxy-pyrrolidin

Ausbeute: 0,025 g (79 % der Theorie)

Masspektrum: MH^+ 208 (100)

o2.1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidin-2-carbonsäureamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Prolinamid

Ausbeute: 0,025 g (73 % der Theorie)

Masspektrum: MH^+ 235 (100)

p2.1-(2,5-Diamino-benzyl)-piperidin-3-ol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3-hydroxypiperidin

Ausbeute: 0,025 g (76 % der Theorie)

Masspektrum: MH^+ 222 (100)

q2.2-(2,5-Diamino-benzylamino)-propan-1,3-diol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3-Amino-1,2-propandiol

Ausbeute: 0,015 g (47 % der Theorie)

Masspektrum: MH^+ 212 (100)

r2. 2-(2,5-Diamino-benzylamino)-3-hydroxy-propionamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3-Hydroxy-2-amino-propionamid

Ausbeute: 0,025 g (75 % der Theorie)

Masspektrum: MH^+ 225 (100)

s2.2-(2,5-Diamino-benzylamino)-bernsteinsäure-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Asparagin

Ausbeute: 0,037 g (102 % der Theorie)

Masspektrum: MH^+ 253 (100)

t2. 2-Cyclopropylaminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Cyclopropylamin

Ausbeute: 0,025 g (87 % der Theorie)

Masspektrum: MH^+ 178 (100)

u2.2-(2,5-Diamino-benzylamino)-ethanol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Ethanolamin

Ausbeute: 0,025 g (86 % der Theorie)

Masspektrum: MH^+ 182 (100)

v2.(2,5-Diamino-benzylamino)-essigsäure-Hydrochlorid

EP 1 116 711 A2

Verwendetes Amin: Glycin
Ausbeute: 0,025 g (82 % der Theorie)

w2. 4-(2,5-Diamino-benzylamino)-phenol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Aminophenol
Ausbeute: 0,025 g (74 % der Theorie)
Masspektrum: MH^+ 230 (100)

x2.2-(Benzof[1,3]dioxol-5-ylaminomethyl)-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3,4-Methylenedioxy-anilin
Ausbeute: 0,025 g (68 % der Theorie)
Masspektrum: MH^+ 258 (100)

y2. [(2,5-Diamino-benzyl)-methyl-amino]-acetonitril-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Methylaminoacetonitril
Ausbeute: 0,025 g (83 % der Theorie)
Masspektrum: MH^+ 191 (100)

z2. 2-Pentylaminomethyl-benzene-1,4-diamin-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Pentylamin
Ausbeute: 0,025 g (79 % der Theorie)
Masspektrum: MH^+ 208 (100)

a3.2-[(3-Dimethylamino-propylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3-Dimethylamino-propylamin
Ausbeute: 0,025 g (68 % der Theorie)
Masspektrum: MH^+ 223 (100)

b3.2-[(2-(5-Nitro-pyridin-2-ylamino)-ethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Amino-5-nitro-pyridin
Ausbeute: 0,025 g (56 % der Theorie)
Masspektrum: MH^+ 303 (100)

c3.2-[(2-Amino-ethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Ethylendiamin
Ausbeute: 0,025 g (77 % der Theorie)
Masspektrum: MH^+ 181 (100)

d3.3-[2-(2,5-Diamino-benzylamino)-1-hydroxy-ethyl]-phenol-Hydrochloride

Verwendetes Amin: 1-(3-Hydroxyphenyl)-2-aminoethanol
Ausbeute: 0,025 g (65 % der Theorie)
Masspektrum: MH^+ 274 (100)

e3.2-[(4-Methyl-pyridin-2-ylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Picolylamin
Ausbeute: 0,022 g (65 % der Theorie)
Masspektrum: MH^+ 229 (100)

f3. 2-(2,5-Diamino-benzyl)-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin-6,7-diol-Hydrochlorid

EP 1 116 711 A2

Verwendetes Amin: 1-Methyl-6,7-dihydroxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin Ausbeute: 0,015 g (37 % der Theorie)

Masspektrum: MH^+ 300 (100)

g3.2-(2,5-Diamino-benzylamino)-4-methylsulfanyl-buttersäure-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Amino-4-methylmercapto-buttersäure

Ausbeute: 0,012 g (32 % der Theorie)

h3.1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidine-2-carbonsäure-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Pyrrolidin-2-carbonsäure

Ausbeute: 0,025 g (72 % der Theorie)

Masspektrum: MH^+ 236 (55)

i3. 2-Phenylaminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Anilin

Ausbeute: 0,025 g (77 % der Theorie)

Masspektrum: MH^+ 214 (100)

j3. 2-(4-Dimethylamino-phenylaminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Amino-N,N-dimethylanilin

Ausbeute: 0,025 g (62 % der Theorie)

Masspektrum: MH^+ 257 (100)

k3.1-[3-(2,5-Diamino-benzylamino)-phenyl]-ethanol-Hydrochloride

Verwendetes Amin: 3-(1-hydroxyethyl)-anilin

Ausbeute: 0,025 g (68 % der Theorie)

Masspektrum: MH^+ 258 (100)

l3. 2-[(3,4-Dimethoxy-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3,4-Dimethoxy-anilin

Ausbeute: 0,025 g (65 % der Theorie)

Masspektrum: MH^+ 274 (100)

m3. 2-[(3-Fluor-2-methoxy-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3-Fluor-2-methoxy-anilin

Ausbeute: 0,021 g (57 % der Theorie)

Masspektrum: MH^+ 262 (100)

n3.4-Chloro-2-(2,5-diamino-benzylamino)-phenol-Hydrochloride

Verwendetes Amin: 4-Chlor-2-amino-phenol

Ausbeute: 0,025 g (67 % der Theorie)

Masspektrum: MH^+ 264 (100)

o.2-[(4-Trifluormethyl-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Trifluormethyl-anilin

Ausbeute: 0,025 g (64 % der Theorie)

Masspektrum: MH^+ 282 (100)

p3.2-(p-Tolylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Methyl-anilin
 Ausbeute: 0,025 g (74 % der Theorie)
 Masspektrum: MH⁺ 228 (100)

[0033] Beispiele 2: Synthese von 2,5-Diamino-1-(1-amino-ethyl)-benzol-Derivaten

A. Synthese von (4-tert.-Butoxycarbonylamino-3-(1-hydroxy-ethylphenyl)-carbaminsäure-tert.-butylester

[0034] 3,3 g (0,01 mol) (4-tert.-Butoxycarbonylamino-3-brom-phenyl)carbaminsäure-tert.-butylester werden unter Argon in 200 ml Diethylether gelöst. Dann werden bei -25 °C zunächst 20 ml einer 1,6molaren Methylolithium-Lösung und sodann 16 ml einer 1,6molaren tert.-Butyllithium-Lösung zugegeben. Nach einer Stunde werden 1,2 ml (0,02 mol) Acetaldehyd zugegeben und die Reaktionsmischung langsam auf 20 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung mit Wasser hydrolysiert, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (8:2) gereinigt. Es werden 3,0 g (85% der Theorie) (4-tert.-Butoxycarbonylamino-3-hydroxymethyl-phenyl)-carbaminsäure-tert.-butylester mit einem Schmelzpunkt von 189 °C erhalten.

B. Synthese von (4-tert.-Butoxycarbonylamino-3-(1-amino-ethyl-phenyl)carbaminsäure-tert.-butylester

[0035] 3,5 g (4-tert.-Butoxycarbonylamino-3-(1-hydroxy-ethyl-phenyl)carbaminsäure-tert.-butylester (0,01 mol) aus Stufe A werden in 30 ml Dichlormethan gelöst. Dann werden bei 4 °C 1,3 g (0,013 mol) Triethylamin und 2,4 g (0,01 mol) Mesitylsulfochlorid zugegeben. Die Lösung wird zunächst eine Stunde bei 4 °C und anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (1:5) gereinigt.

Anschliessend wird das Produkt in 30 ml Dimethylsulfoxid gelöst und mit 3,5 g (0,05 mol) Natriumazid versetzt und sodann die Reaktionsmischung auf 60 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in Essigsäureethylester/Wasser gegossen und die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Essigsäureethylester/Hexan (1:6) gereinigt.

Das so erhaltene Produkt wird in Ethanol gelöst und unter Zusatz von 200 mg eines Palladium-Aktivkohle-Katalysators (10%ig) und 1,8 g (0,03mol) Essigsäure bei 25 °C hydriert. Nach 4 Stunden wird der Katalysator abfiltriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Chloroform/Methanol/Triethylamin (50:10:1) gereinigt.

Es werden 1,0 g (28% der Theorie) (4-tert.-Butoxycarbonylamino-3-aminomethyl-phenyl)-carbaminsäure-tert.-butylester mit einem Schmelzpunkt von 170 °C erhalten.

C. Synthese von 1,4-Diamino-2-(1-amino-ethyl)-benzolen

[0036] 0,033 g (0,0001 mol) (4-tert.-Butoxycarbonylamino-3-(1-amino-ethylphenyl)-carbaminsäure-tert.-butylester aus Stufe B und 0,00015 mol des entsprechenden Aldehyds werden in 1,2-Dichlorethan gelöst. Anschliessend werden 0,1 ml einer Essigsäurelösung (1 M in 1,2-Dichlorethan) und 0,06 g (0,0003 mol) NaBH(OAc)₃ hinzugegeben und die Reaktionsmischung 5 bis 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt. Anschliessend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 1,5 ml einer 2,9 molaren ethanolische Salzsäurelösung zuge tropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

a. 1,4-Diamino-2-(1-butylamino-ethyl)-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: Butyraldehyd
 Ausbeute: 0,025 g (78 % der Theorie)
 Masspektrum: MH⁺ 208(100)

b. 1,4-Diamino-2-[1-(3-methyl-butylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

EP 1 116 711 A2

Verwendeter Aldehyd: 3-Methyl-butylaldehyd
Ausbeute: 0,025 g (75 % der Theorie)
Masspektrum: MH+ 222(100)

c. 1,4-Diamino-2-(1-benzylamino-ethyl)-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: Benzaldehyd
Ausbeute: 0,025g (71 % der Theorie)
Masspektrum: MH+ 242(100)

d. 1,4-Diamino-2-1-[(pyridin-2-ylmethyl)-amino]-ethyl-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: Pyridin-2-carbaldehyd
Ausbeute: 0,025g (64 % der Theorie)
Masspektrum: MH+ 243(20)

e. 1,4-Diamino-2-1-[(pyridin-3-ylmethyl)-amino]-ethyl-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: Pyridin-3-carbaldehyd
Ausbeute: 0,025g (64 % der Theorie)
Masspektrum: MH+ 243(50)

f. 1,4-Diamino-2-1-[(pyridin-4-ylmethyl)-amino]-ethyl-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: Pyridin-4-carbaldehyd
Ausbeute: 0,025g (64 % der Theorie)
Masspektrum: MH+ 243(100)

g. 1,4-Diamino-2-1-[(thiophen-2-ylmethyl)-amino]-ethyl-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: Thiophen-2-carbaldehyd
Ausbeute: 0,025g (70 % der Theorie)
Masspektrum: MH+ 248(100)

h. 1,4-Diamino-2-1-[(thiophen-3-ylmethyl)-amino]-ethyl-benzo-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: Thiophen-2-carbaldehyd
Ausbeute: 0,025g (70 % der Theorie)
Masspektrum: MH+ 248(100)

i. 1,4-Diamino-2-1-(Cyclohexylmethyl-amino)-ethyl-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: Cyclohexancarbaldehyd
Ausbeute: 0,025g (70 % der Theorie)
Masspektrum: MH+ 248(100)

j. 4-1-(2,5-Diamino-phenyl)-ethylamino-methyl-phenol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 4-Hydroxy-benzaldehyd
Ausbeute: 0,025g (68 % der Theorie)
Masspektrum: MH+ 258(100)

k. 1,4-Diamino-2-1-(4-dimethylamino-benzylamino)-ethyl-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 4-Dimethylamino-benzaldehyd
Ausbeute: 0,020g (46 % der Theorie)
Masspektrum: MH+ 285(100)

l. 1,4-Diamino-2-[1-(4-nitro-benzylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 4-Nitrobenzaldehyd

Ausbeute: 0,025g (63 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 286(100)

m. 2-[[1-(2,5-Diamino-phenyl)-ethylamino]-methyl]-4-nitro-phenol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 2-Hydroxy-5-nitro-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025g (60 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 303(100)

n. 1,4-Diamino-2-[1-(4-pyrrolidin-1-yl-benzylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 4-Pyrrolidino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025g (54 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 311(20)

p. 1,4-Diamino-2-[1-[(benzo[1,3]dioxol-5-ylmethyl)-aminol-ethyl]-benzol -Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3,4-Methylenedioxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025g (63 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 286(100)

q. 1,4-Diamino-2-[1-(3-chlor-benzylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3-Chlor-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025g (64 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 276(100)

D. Synthese von 1,4-Diamino-2-(1-amino-ethyl)-benzolen

[0037] 0,033 g (0,0001 mol) (4-tert-Butoxycarbonylamino-3-(1-amino-ethylphenyl)-carbaminsäure-tert.-butylester aus Stufe B werden in 25 ml Ethanol gelöst. Anschließend werden unter Rückfluß 0,00015 mol des entsprechenden Fluorderivats zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in Wasser gegossen, die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/ Essigsäureethylester (5:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt. Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 1,5 ml einer 2,9 molaren ethanolische Salzsäurelösung zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet:

r. 1,4-Diamino-2-[1-(2-nitro-phenylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Fluorderivat: 1-Fluor-2-nitro-benzol

Ausbeute: 0,025g (65 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 273(100)

s. 1,4-Diamino-2-[1-(4-fluor-2-nitro-phenylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Fluorderivat: 1,4-Difluor-3-nitro-benzol

Ausbeute: 0,020g (50 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 291(100)

t. 1,4-Diamino-2-[1-(5-fluor-2-nitro-phenylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Fluorderivat: 1,5-Difluor-2-nitro-benzol

Ausbeute: 0,025g (62 % der Theorie)

EP 1 116 711 A2

u. 1,4-Diamino-2-[1-(2-Fluor-6-nitro-phenylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Fluorderivat: 1,2-Fluor-6-nitro-benzol

Ausbeute: 0,025g (62 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 291(100)

v. 2-[1 -(2,5-Diamino-phenyl)-ethylamino]-5-nitro-benzoesäure-Hydrochlorid

Verwendetes Fluorderivat: 2-Fluor-5-nitro-benzoesäure

Ausbeute: 0,025g (64 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 317(100)

w. 1,4-Diamino-2-[1-(4-bromo-2-nitro-phenylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Fluorderivat: 1-Brom-4-fluor-3-nitro-benzol Ausbeute: 0,018g (39 % der Theorie)

x. 1,4-Diamino-2-[1-(4-Amino-2-nitro-phenylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Fluorderivat: 1-Fluor-2-nitro-4-amino-benzol Ausbeute: 0,016g (36 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 288(80)

Beispiele 3 bis 70: Haarfärbemittel

[0038] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

0,0125 mmol	Entwicklersubstanz der Formel (I) gemäss Tabelle 2
0,0125 mmol	Kupplersubstanz gemäß Tabelle 2
0,01g	Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)
0,01g	Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
0,01g	Ethanol
0,003 g	Ascorbinsäure
ad 1,0 g	Wasser

1 g der vorstehenden Färbelösung wird unmittelbar vor der Anwendung mit 1 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1:

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I) aus Bsp. 1	Kupplersubstanz			
		I. 1,3-Dihydroxybenzol	II. 1,3-Diamino-4-(2-hydroxy-ethoxy)-benzol*sulfat	III. 5-Amino-2-methylphenol	IV. 1-Naphtol
3.	a1.	hell-lichtblond	graublau	mittelpurpur	grauosa
4.	b1.	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	hell-grauosa
5.	c1.	hell-lichtblond	graublau	hellpurpur	grauosa
6.	d1.	hellblond	blau	mittelpurpur	hellpurpur
7.	e1.	hell-lichtblond	graublau	hellpurpur	grauosa
8.	f1.	hellblond	blau	mittelpurpur	violett
9.	g1.	hell-lichtblond	blau	mittelpurpur	grauosa

EP 1 116 711 A2

Tabelle 1: (fortgesetzt)

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I) aus Bsp. 1	Kupplersubstanz			
		I. 1,3-Dihydroxybenzol	II. 1,3-Diamino-4-(2-hydroxy-ethoxy)-benzol*sulfat	III. 5-Amino-2-methylphenol	IV. 1-Naphtol
10.	h1.	hell-lichtblond	blau	mittelpurpur	graurosa
11.	i1.	hellblond	blau	mittelpurpur	violett
12.	j1.	hellblond	blau	hellpurpur	graurosa
13.	k1.	hellblond	blau	mittelpurpur	graurosa
14.	l1.	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	graurosa
15.	m1.	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	hellpurpur
16.	n1.	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	graurosa
17.	o1.	hellblond	blau	mittelpurpur	hell-graurosa
18.	p1.	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	graurosa
19.	q1.	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	graurosa
20.	r1.	blau	tiefblau	blau	tiefblau
21.	s1.	rotbraun	graublau	graurosa	graurosa
22.	t1.	hellrosa	hell-graublau	hellrosa	graurosa
23.	u1.	hell-lichtblond	hell-graublau	hellpurpur	hell-graurosa
24.	v1.	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	graurosa
25.	w1.	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	graurosa
26.	x1.	hell-aschblond	blau	mittelpurpur	violett
27.	y1.	hellblond	blau	mittelpurpur	violett
28.	z1.	hell-lichtblond	graublau	hellpurpur	graurosa
29.	a2	goldblond	grau	mittelpurpur	mittelpurpur
30.	b2	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	graurosa
31.	c2	hellblond	blau	mittelpurpur	graurosa
32.	d2	mittel-purpur	blau	mittelpurpur	violett
33.	e2	hell-lichtblond	blau	mittelpurpur	mittelpurpur
34.	f2	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	graurosa
35.	g2	violett	tiefblau	violett	blau
36.	h2	violett	tiefblau	violett	violett
37.	i2	tiefblau	tiefblau	graurosa	graublau
38.	j2	hell-lichtblond	graublau	mittelpurpur	graurosa
39.	k2	graublau	graublau	graublau	graublau
40.	l2	hellblond	blau	mittelpurpur	graurosa
41.	m2	hellblond	blau	mittelpurpur	graurosa
42.	n2	hellblond	blau	mittelpurpur	hell-graurosa

EP 1 116 711 A2

Tabelle 1: (fortgesetzt)

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I) aus Bsp. 1	Kupplersubstanz			
		I. 1,3-Dihydroxybenzol	II. 1,3-Diamino-4-(2-hydroxy-ethoxy)-benzol*sulfat	III. 5-Amino-2-methylphenol	IV. 1-Naphtol
43.	o2	hellblond	blau	mittelpurpur	graurosa
44.	p2	hellblond	blau	mittelpurpur	graurosa
45.	q2	hell-lichtblond	blau	mittelpurpur	hell-graurosa
46.	r2	hellblond	tiefblau	purpur	violett
47.	s2	hell-lichtblond	hell-graublau	hellpurpur	hellrosa
48.	t2	hell-lichtblond	blau	mittelpurpur	graurosa
49.	u2	hell-lichtblond	graublau	mittelpurpur	graurosa
50.	v2	hell-lichtblond	graublau	hellpurpur	graurosa
51.	w2	hellpurpur	hellgrau	hellpurpur	hellpurpur
52.	x2	hell-ashblond	graublau	Not avialable	graurosa
53.	y2	hellx-lichtblond	graublau	hellpurpur	hell-graurosa
54.	z2	hell-lichtblond	graublau	hellpurpur	graurosa
55.	a3	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	hellpurpur
56.	b3	hell-lichtblond	graublau	hellpurpur	graurosa
57.	c3	hell-lichtblond	graublau	purpur	graurosa
58.	d3	hell-lichtblond	graublau	mittelpurpur	graurosa
59.	e3	hellblond	tiefblau	mittelpurpur	violett
60.	f3	hell-lichtblond	hell-graublau	hellpurpur	graurosa
61.	g3	hell-lichtblond	hell-graublau	hellrosa	hell-graurosa
62.	h3	hell-lichtblond	graurosa	hellpurpur	hell-graurosa
63.	i3	hellblond	tiefblau	mittelpurpur	violett
64.	j3	hell-ashblond	graublau	purpur	graurosa
65.	k3	hell-ashblond	blau	mittelpurpur	violett
66.	l3	grau	blau	violett	graurosa
67.	m3	hellblond	blau	mittelpurpur	violett
68.	n3	hellblond	graublau	graupurpur	graurosa
69.	o3	hellblond	blau	mittelpurpur	hellviolett
70.	p3	hellblond	blau	mittelpurpur	violett

Beispiele 71 bis 80: Haarfärbemittel

[0039] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g Entwicklersubstanz E1 bis E1" der Formel (I) gemäss Tabelle 2

EP 1 116 711 A2

(fortgesetzt)

U g	Entwicklersubstanz E2 bis E9 gemäss Tabelle 2
Y g	Kupplersubstanz K11 bis K36 gemäss Tabelle 4
Z g	direktziehender Farbstoff D1 bis D3 gemäss Tabelle 3
10,000 g	Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)
10,000 g	Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
10,000 g	Ethanol
0,300 g	Ascorbinsäure
ad 100,000 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeargebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Beispiele 81 bis 86: Haarfärbemittel

[0040] Es werden cremeförmige Farbträgermassen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	Entwicklersubstanz E1 bis E1" der Formel (I) gemäss Tabelle 2
Y g	Kupplersubstanz K11 bis K36 gemäss Tabelle 4
Z g	direktziehender Farbstoff D2 gemäss Tabelle 3
15,0 g	Cetylalkohol
0,3 g	Ascorbinsäure
3,5 g	Natriumlaurylalkoholdiglycoethersulfat, 28%ige wässrige Lösung
3,0 g	Ammoniak 22%ige wässrige Lösung
0,3 g	Natriumsulfit, wasserfrei
ad 100 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbecreme werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeargebnisse sind den nachfolgenden Tabellen 2 bis 6 zu entnehmen.

Beispiele 87 bis 110: Haarfärbemittel

[0041] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

0,0125 mmol	Entwicklersubstanz der Formel (I) gemäss Tabelle 7
0,0125 mmol	Kupplersubstanz gemäß Tabelle 7
0,01g	Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)
0,01g	Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
0,01g	Ethanol
0,003 g	Ascorbinsäure
ad 1,0 g	Wasser

1 g der vorstehenden Färbelösung wird unmittelbar vor der Anwendung mit 1 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 2:

Entwicklersubstanzen	
E1	2-Phenylaminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid (gemäss Beispiel 1i3)
E1'	2-[(4-Methyl-pyridin-2-ylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid (gemäss Beispiel 1e3)
E1"	2-[(2,5-Diamino-benzyl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol; Hydrochlorid (gemäss Beispiel 1i2)
E2	1,4-Diaminobenzol
E3	2,5-Diamino-phenylethanol-sulfat
E4	3-Methyl-4-amino-phenol
E5	4-Amino-2-aminomethyl-phenol-dihydrochlorid
E6	4-Amino-phenol
E7	N,N-Bis(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin-sulfat
E8	4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol-sulfat
E9	2,5-Diaminotoluol-sulfat

Tabelle 3:

Direktziehende Farbstoffe	
D1	2,6-Diamino-3-((pyridin-3-yl)azo)pyridin
D2	6-Chlor-2-ethylamino-4-nitro-phenol
D3	2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol

Tabelle 4:

Kupplersubstanzen	
K11	1,3-Diaminobenzol
K12	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol-sulfat
K13	1,3-Diamino-4-(2'-Hydroxyethoxy)benzol-sulfat
K14	2,4-Diamino-5-fluor-toluol-sulfat
K15	3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin
K16	3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin-dihydrochlorid
K17	2,4-Diamino-5-ethoxy-toluol-sulfat
K18	N-(3-Dimethylamino)phenylharnstoff
K19	1,3-Bis(2,4-Diaminophenoxy)propan-tetrahydrochlorid
K21	3-Amino-phenol
K22	5-Amino-2-methyl-phenol
K23	3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol
K24	5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol-sulfat
K25	1-Naphthol
K26	1-Acetoxy-2-methyl-naphthalin
K31	1,3-Dihydroxy-benzol

EP 1 116 711 A2

Tabelle 4: (fortgesetzt)

Kupplersubstanzen	
K32	2-Methyl-1,3-dihydroxy-benzol
K33	1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol
K34	4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylenedioxybenzol-hydrochlorid
K35	3,4-Methylenedioxy-phenol
K36	2-Amino-5-methyl-phenol

Tabelle 5: Haarfärbemittel

Bsp.	71	72	73	74
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)			
E1	0,35			0,30
E1'		0,30		
E1''			0,30	
E4	0,30			
E5		0,30		
E6			0,30	
E8				0,30
K31	0,18			0,20
K32		0,22		
K33			0,20	
K25	0,30	0,30		0,30
K26			0,35	
Farbe	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Bsp.	75	76	77	78	79	80
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E1	0,50			0,16		
E1'		0,40			0,15	
E1''			0,40			0,15
E2				0,15		
E3					0,15	
E9						0,15
K12			0,10			
K13	0,09	0,09				
K31	0,20			0,15	0,20	0,10
K32		0,20		0,10		0,10
K33			0,20			
K21	0,05					
K22		0,05				
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Farbe	blond	blond	blond	blond	blond	blond

Tabelle 6:

Haarfärbemittel						
Bsp.	81	82	83	84	85	86
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E1	2,50			0,90		
E1'		2,50			0,90	
E1''			2,50			0,90
K12				0,10	0,10	0,10
K13	1,10	1,10	1,10			
K31	1,10	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40

EP 1 116 711 A2

Tabelle 6: (fortgesetzt)

Haarfärbemittel						
Bsp.	81	82	83	84	85	86
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
D2				0,10	0,10	0,10
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Farbe	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

Tabelle 7:

Haarfärbemittel					
Beispiel	Entwickler- substanz der Formel (I) aus Bsp. 2	Kupplersubstanz			
		I. 1,3-Dihydroxy- benzol	II. 1,3-Diamino-4- (2-hydroxy- ethoxy)- benzol*sulfat	III. 5-Amino- 2-methylphenol	IV. 1-Naphtol
87.	a.	hell-lichtblond	graublau	purpur	graurosa
88.	b.	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	graurosa
89.	c.	hell-lichtblond	graublau	purpur	graurosa
90.	d.	hellblond	blau	mittelpurpur	violett
91.	e.	hell-lichtblond	graublau	hellpurpur	graurosa
92.	f.	hellblond	blau	mittelpurpur	grauviolett
93.	g.	hell-lichtblond	graublau	hellpurpur	graurosa
94.	h.	hellblond	graublau	purpur	violett
95.	i.	hellblond	graublau	hellpurpur	Hellviolett
96.	j.	hellblond	blau	mittelpurpur	graurosa
97.	k.	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	graurosa
98.	l.	hellblond	blau	purpur	Violett
99.	m.	gelb	braun	rotbraun	rotbraun
100.	n.	Hell-lichtblond	grau	hellpurpur	hellviolett
101.	o.	hellblond	blau	mittelpurpur	hell-graurosa
102.	p.	hell-lichtblond	graublau	hellpurpur	hellviolett
103.	q.	hell-lichtblond	graublau	hellpurpur	hellviolett
104.	r.	hellblond	grau	rotwein	grauschwarz
105.	s.	grün	schwarzblau	rotwein	grau
106.	t.	hellblond	graublau	hellpurpur	grau
107.	u.	hell-lichtblond	graublau	mittelpurpur	hell-graurosa
108.	v.	hell-lichtblond	graublau	rotbraun	grau

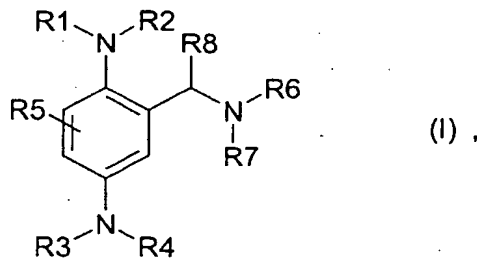
Tabelle 7: (fortgesetzt)

Haarfärbemittel					
Beispiel	Entwickler- substanz der Formel (I) aus Bsp. 2	Kupplersubstanz			
		I. 1,3-Dihydroxy- benzol	II. 1,3-Diamino-4- (2-hydroxy- ethoxy)- benzol*sulfat	III. 5-Amino- 2-methylphenol	IV. 1-Naphtol
109.	w.	hell-lichtblond	graublau	mittelpurpur	grau
110.	x.	hellpurpur	rotblau	mittelpurpur	violett

Alle in der vorliegenden Anmeldung enthaltenen Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozent dar.

Patentansprüche

1. 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat der allgemeinen Formel (I)

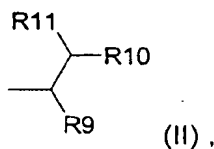


worin

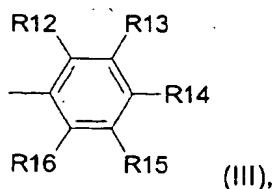
R1, R2, R3 und R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, eine C₂-C₄-Dihydroxyalkylgruppe oder eine C₁-C₄-Alkoxy-(C₁-C₂)-alkylgruppe darstellen oder R1 und R2 beziehungsweise R3 und R4 einen viergliedrigen bis achtgliedrigen aliphatischen Ring bilden, wobei mindestens 2 der Reste R1 bis R4 Wasserstoff darstellen;

R5 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C₁-C₄-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe oder einer C₁-C₄-Alkoxygruppe ist;

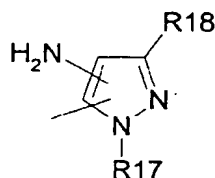
R6 und R7 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer C₁-C₂-Alkoxygruppe, einer C₁-C₆-Alkylgruppe, einer ungesättigten C₁-C₆-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer C₃-C₄-Dihydroxyalkylgruppe, einer C₁-C₄-Aminoalkylgruppe, einer C₁-C₄-Dimethylaminoalkylgruppe, einer C₁-C₄-Acetylaminomethylgruppe, einer C₁-C₄-Methoxyalkylgruppe, einer C₁-C₄-Ethoxyalkylgruppe, einer C₁-C₄-Cyanalkylgruppe, einer C₁-C₄-Carboxyalkylgruppe, einer C₁-C₄-Aminocarbonylalkylgruppe, einer Pyridylmethylgruppe, einer Furfurylgruppe, einer hydrierten Furfurylgruppe, einer substituierten Pyridylgruppe, einem Rest der Formel (II)



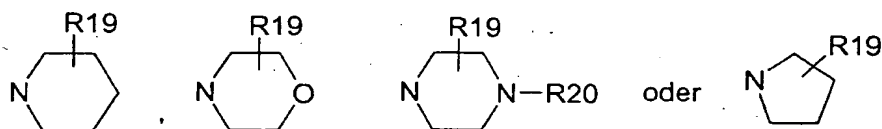
einem Rest der Formel (III)



einem Rest der Formel (IV)



sind oder R6 und R7 gemeinsam einen Ring der Formel

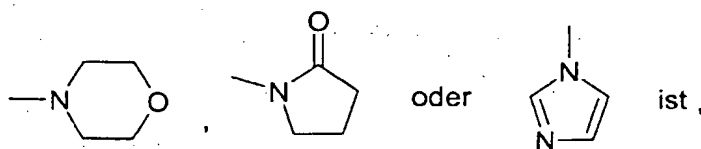


bilden, wobei mindestens einer der Reste R6, R7 kein Wasserstoff ist;

R8 gleich Wasserstoff, oder einer C₁-C₆ Alkylgruppe Gruppe ist;

R9 gleich Wasserstoff, einer Carboxygruppe, oder einer Aminocarbonylgruppe ist;

R10, R11 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe, einer Methylthiomethylgruppe, einem mit einer Phenylgruppe oder Hydroxygruppe substituierten Phenylrest oder einem Rest der Formel



R12, R13, R14, R15, R16 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkoxygruppe, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Hydroxyalkylaminogruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Di(hydroxyalkyl)aminogruppe, eine (Dihydroxyalkyl)aminogruppe, eine (Hydroxyalkyl)alkylaminogruppe, eine Trifluormethan-gruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH₃-Gruppe, eine -C(O)CF₃-Gruppe, eine -Si(CH₃)₃-Gruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, eine C₃-C₄ Dihydroxyalkylgruppe bedeuten, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R12 bis R16 eine -O-CH₂-O-Brücke bilden;

R17 gleich einer C₁-C₄-Alkylgruppe oder einer C₁-C₄ -Hydroxyalkylgruppe ist;

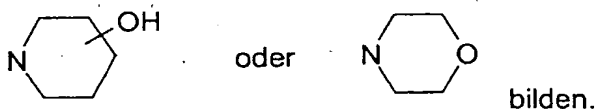
R18 gleich Wasserstoff oder einer C₁-C₆ Alkylgruppe Gruppe ist;

R19 gleich einer oder mehreren Wasserstoff, oder Hydroxy-, Carboxy-, Aminocarbonyl-, oder Hydroxymethylgruppe ist;

R20 gleich Wasserstoff, oder einer C₁-C₆ Alkylgruppe Gruppe ist; oder dessen physiologisch verträgliches,

wasserlösliches Salz.

2. 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) einer oder mehrere der Reste R5 bis R8 gleich Wasserstoff sind.
3. 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) die Reste R1, R2, R3 und R4 gleich Wasserstoff sind.
4. 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) R8 gleich Wasserstoff und R6 und R7 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer C₁-C₄-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer C₂-C₄-Dihydroxyalkylgruppe, einem Rest der Formel (III) oder (IV) gemäss Anspruch 1 sind oder R6 und R7 gemeinsam einen aliphatischen Ring der Formel



5. 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2-(2,3-Dihydroxypropyl)aminomethyl-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-amino-ethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-hydroxyethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2,5-Diamino-benzyl)-methyl-amino]-ethanol; 2-(2,5-Diamino-benzylamino)-propan-1-ol; 2-[(2,5-Diamino-benzyl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol; [1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidin-2-yl]-methanol; 1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidin-2-carbonsäureamid; 2-[(4-Methyl-pyridin-2-ylamino)-methyl]-1,4-diaminobenzol; 2-[(2-Amino-phenyl-amino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Chlor-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Dimethylamino-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Fluorphenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Hydroxyethylaminophenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-N,N-Bis(hydroxyethyl)-amino-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Pyrrolidinphenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Amino-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Chlor-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Dimethylamino-phenylamino)-methyl]-1,4-diaminobenzol; 2-[(3-Fluor-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Hydroxyethyl-amino-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-N,N-Bis(hydroxyethyl)amino-phenylamino)-methyl]-1,4-diaminobenzol; 2-[(3-Pyrrolidin-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(4-Chlorphenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(4-Dimethylaminophenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(4-Fluor-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(4-Hydroxyethylamino-phenylamino)methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(4-N,N-Bis(hydroxyethyl)aminophenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(4-Pyrrolidin-phenylamino)methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-(2-Hydroxy)-ethoxy-4-aminophenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Amino-4-aminophenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Chlor-4-aminophenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Hydroxy-4-aminophenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Hydroxyethylamino-4-amino-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Methyl-4-aminophenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-(2-Hydroxy)-ethoxy-4-amino-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Amino-4-aminophenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Chlor-4-aminophenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Hydroxy-4-aminophenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Hydroxyethyl-amino-4-amino-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Methyl-4-aminophenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-(2-Hydroxy)-ethoxyphenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Hydroxy-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-(2-Hydroxy)-ethoxy-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Hydroxy-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(4-(2-Hydroxy)-ethoxy-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(4-Hydroxy-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-(Phenylamino)-methyl-1,4-diamino-benzol; 2-[5-Amino-4-(2,5-diaminophenylamino)-pyrazol-1-yl]-ethanol; N2-(5-Amino-1-methyl-1 H-pyrazol-4-yl)-1,2,4-triamino-benzol; N2-(5-Amino-1-isopropyl-1 H-pyrazol-4-yl)-1,2,4-triamino-benzol und N2-(5-Amino-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)-1,2,4-triamino-benzol.
6. Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, dadurch gekennzeichnet, dass es als Entwicklersubstanz mindestens ein 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat der Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 5 enthält.
7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es das 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat der Formel

(I) in einer Menge von 0,005 bis 20,0 Gewichtsprozent enthält.

8. Mittel nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupplersubstanz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methylbenzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methylbenzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methylbenzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methylbenzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxybenzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxybenzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diamino-phenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxy-propyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylenedioxy-phenol, 3,4-Methylenedioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylenedioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxyindol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion.
9. Mittel einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es außer dem 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat der Formel (I) zusätzlich mindestens eine weitere Entwicklersubstanz, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, 4-Aminophenol und seinen Derivaten, 4,5-Diaminopyrazolderivaten und Tetraaminopyrimidinen, enthält.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen, bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels, jeweils in einer Gesamtmenge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten sind.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Haarfärbemittel ist.